

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-288465

(43)Date of publication of application : 16.10.2001

(51)Int.Cl. C09K 11/08
C09K 11/64

(21)Application number : 2001-035588 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 13.02.2001 (72)Inventor : RABIRISETTEI P RAO
DANIEL J DEVINE

(30)Priority

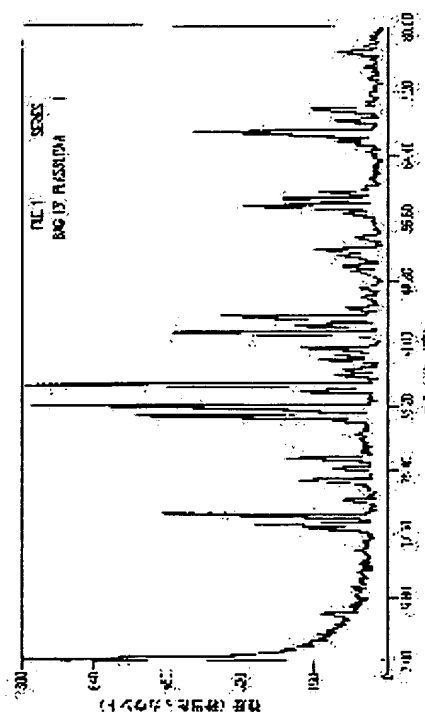
Priority number : 2000 544998 Priority date : 06.04.2000 Priority country : US

(54) PRODUCTION METHOD FOR GREEN-LUMINESCENT ALKALINE EARTH ALUMINATE PHOSPHOR FOR VUV EXCITATION LIGHT EMISSION APPARATUS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a phosphor which has high luminance, short duration time, high stability, long life, and good color saturation.

SOLUTION: A method provided for preparing a manganese-activated alkaline earth aluminate phosphor having an experimental formula: $(AE_{1-x}Mn_x)O_6(Al_2O_3)$ (wherein AE is a composition selected from among Ba, Sr, Ca, and Mg; and x is 0.01-0.1) comprises the step of reacting a dilute solution containing a manganese source, an alkaline earth source, and an organic precursor of an aluminum source in an acidic medium to form a gel and the step of thermally decomposing the gel at a solid-phase reaction temperature or lower to give the phosphor.



Best Available Copy

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-288465
(P2001-288465A)

(43) 公開日 平成13年10月16日 (2001. 10. 16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 9 K 11/08		C 0 9 K 11/08	B
11/64	CPM	11/64	CPM

審査請求 未請求 請求項の数30 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-35588(P2001-35588)
(22) 出願日 平成13年2月13日 (2001. 2. 13)
(31) 優先権主張番号 0 9 / 5 4 4 9 9 8
(32) 優先日 平成12年4月6日 (2000. 4. 6)
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

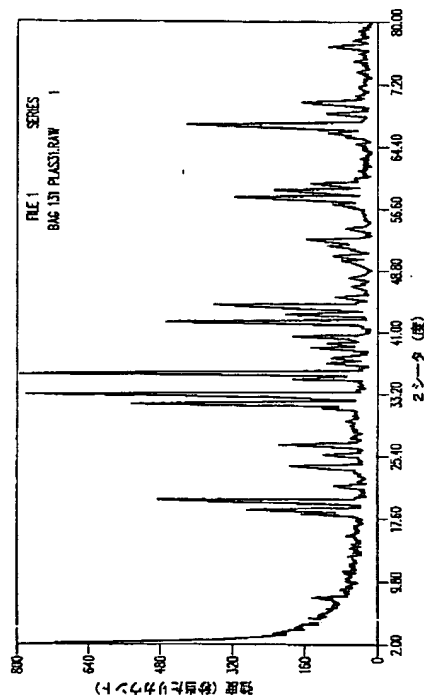
(71) 出願人 000005821
松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地
(72) 発明者 ラビリセッティ・ピー・ラオ
アメリカ合衆国12528ニューヨーク州ハイ
ランド、ブルーターク・ロード349番
(72) 発明者 ダニエル・ジェイ・デバイン
アメリカ合衆国12561ニューヨーク州ニュ
ー・バルツ、クラインキル・ドライブ12番
(74) 代理人 100062144
弁理士 青山 葆 (外2名)

(54) 【発明の名称】 VUV励起光発光装置のための緑色発光性アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体の製法

(57) 【要約】

【課題】 高輝度、短持続時間、高安定性、および長寿命を有し、色飽和度が良好な蛍光体を提供する。

【解決手段】 $(A E_{1-x} M n_x) O \cdot 6 (A l_2 O_3)$ なる実験式 (但し、A E は B a、S r、C a、M g からなる群から選ばれた組成物であり、x は 0.01 ~ 0.1 の範囲内の値) を有するマンガン活性化アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体の調製方法は、マンガン源と、アルカリ土類源と、アルミニウム源になる有機前駆体とを含む希釈溶液を、酸媒体において反応させてゲルを形成する工程と、前記ゲルを固相反応温度以下の温度で熱分解して、前記蛍光体を得る工程とを有する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 $(A E_{1-x} M n_x) O \cdot 6 (A l_2 O_3)$ なる実験式(但し、A EはBa、Sr、Ca、Mgからなる群から選ばれた組成物であり、xは0.01~0.1の範囲内の値)を有するマンガン活性化アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体の調製方法であって、マンガン源と、アルカリ土類源と、アルミニウム源になる有機前駆体とを含む希釈溶液を、酸媒体において反応させてゲルを形成する工程と、前記ゲルを固相反応温度以下の温度で熱分解して、前記

蛍光体を得る工程とを有する調製方法。
【請求項2】 前記アルカリ土類源がアルカリ土類硝酸塩からなる群より選ばれており、前記マンガン源が硝酸マンガンからなる群から選ばれており、アルミニウム源になる前記有機前駆体がアルミニウム・イソプロポキシドからなる群より選ばれる請求項1に記載の方法。

【請求項3】 前記マンガンおよびアルカリ土類源が、それぞれの水酸化物からなる群より選ばれており、アルミニウム源になる前記有機前駆体がアルミニウム・イソプロポキシドである請求項1に記載の蛍光体。

【請求項4】 前記アルカリ土類源がアルカリ土類硝酸塩からなる群より選ばれており、前記マンガン源が硝酸マンガンからなる群より選ばれており、アルミニウム源になる前記有機前駆体がアルミニウム第2ブトキシドである請求項1に記載の方法。

【請求項5】 前記マンガンおよびアルカリ土類源がそれぞれの水酸化物よりなる群より選ばれており、アルミニウム源になる前記有機前駆体がアルミニウム第2ブトキシドである請求項1に記載の蛍光体。

【請求項6】 前記ゲルは約1000℃の大気のもとで熱分解され、その後、還元雰囲気(化成ガス)のもとで約1200℃と等しい温度において熱分解される請求項1に記載の方法。

【請求項7】 前記ゲルは乾燥して乾膠体となり、前記乾膠体は熱分解に先立って粉碎されて粉体になる請求項1に記載の方法。

【請求項8】 前記ゲルは真空乾燥されてエーロゲルとなり、前記エーロゲルは熱分解に先立って粉碎されて粉体になる請求項1に記載の方法。

【請求項9】 前記ゲルはスプレー法により乾燥してゲル粉体となり、前記ゲル粉体は熱分解に先立って粉碎されて粉体になる請求項1に記載の方法。

【請求項10】 前記ゲルは超音波噴射されて乾燥してゲル粉体となり、このゲル粉体は熱分解に先立って粉碎されて粉体になる請求項1に記載の方法。

【請求項11】 前記蛍光体の粒度が0.1~3.0ミクロンの範囲にある請求項7に記載の方法。

【請求項12】 前記蛍光体の粒度が0.1~2.0ミクロンの範囲にある請求項8に記載の方法。

【請求項13】 前記蛍光体の粒度が0.05~1.0ミ

クロンの範囲にある請求項9に記載の方法。

【請求項14】 前記アルカリ土類源が、アルカリ土類硝酸塩からなる群より選ばれており、前記マンガン源が硝酸マンガンからなる群から選ばれており、アルミニウム源になる前記有機前駆体がアルミニウム・イソプロポキシドからなる群より選ばれている請求項1に記載の方法。

【請求項15】 前記蛍光体が約0.9~約0.99モルのアルカリ土類(Ba/Sr/Ca/Mg)と、約0.01~約0.1モルのマンガんと、約6.0モルのアルミニウムとを有する請求項1に記載の方法。

【請求項16】 $(A E_{1-x} M n_x) O \cdot 6 (A l_2 O_3)$ なる実験式(但し、A EはBa、Sr、Ca、Mgの群から選ばれた組成物であり、xは0.01~0.1の範囲内の値)を有する緑色発光性マンガン活性化アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体の調製方法であって、マンガン源と、アルカリ土類源と、アルミニウム源になる有機前駆体とを含む希釈溶液を、酸媒体において反応させてゲルを形成する工程と、

前記ゲルを固相反応温度以下の温度で熱分解して、前記蛍光体を得る工程とを有する調製方法。

【請求項17】 前記アルカリ土類源がアルカリ土類硝酸塩からなる群より選ばれており、前記マンガン源が硝酸マンガンからなる群から選ばれており、アルミニウム源になる前記有機前駆体がアルミニウム・イソプロポキシドからなる群より選ばれた請求項16に記載の蛍光体。

【請求項18】 前記マンガンおよびアルカリ土類源が、それぞれの水酸化物からなる群より選ばれており、アルミニウム源になる前記有機前駆体がアルミニウム・イソプロポキシドである請求項16に記載の蛍光体。

【請求項19】 前記アルカリ土類源がアルカリ土類硝酸塩からなる群より選ばれており、前記マンガン源が硝酸マンガンからなる群より選ばれており、アルミニウム源になる前記有機前駆体がアルミニウム第2ブトキシドである請求項16に記載の蛍光体。

【請求項20】 前記マンガンおよびアルカリ土類源がそれぞれの水酸化物よりなる群より選ばれており、アルミニウム源になる前記有機前駆体がアルミニウム第2ブトキシドである請求項16に記載の蛍光体。

【請求項21】 前記ゲルは約1000℃の大気のもとで熱分解され、その後、還元雰囲気(化成ガス)のもとで約1200℃と等しい温度において熱分解される請求項16に記載の蛍光体。

【請求項22】 前記ゲルは乾燥して乾膠体となり、前記乾膠体は熱分解に先立って粉碎されて粉体になる請求項16に記載の蛍光体。

【請求項23】 前記ゲルは真空乾燥されてエーロゲルとなり、前記エーロゲルは熱分解に先立って粉碎されて粉体になる請求項16に記載の蛍光体。

【請求項24】 前記ゲルはスプレー法により乾燥してゲル粉体となり、前記ゲル粉体は熱分解に先立って粉砕されて粉体になる請求項16に記載の蛍光体。

【請求項25】 前記ゲルは超音波噴射されて乾燥してゲル粉体となり、前記ゲル粉体は熱分解に先立って粉砕されて粉体になる請求項16に記載の蛍光体。

【請求項26】 前記蛍光体の粒度が0.1～3.0ミクロンの範囲にある請求項22に記載の蛍光体。

【請求項27】 前記蛍光体の粒度が0.1～2.0ミクロンの範囲にある請求項23に記載の蛍光体。

【請求項28】 前記蛍光体の粒度が0.05～1.0ミクロンの範囲にある請求項24に記載の蛍光体。

【請求項29】 前記アルカリ土類源が、アルカリ土類硝酸塩からなる群より選ばれており、前記マンガン源が硝酸マンガからなる群から選ばれており、アルミニウム源になる前記有機前駆体がアルミニウム・イソプロポキシドからなる群より選ばれている請求項16に記載の蛍光体。

【請求項30】 前記蛍光体が約0.9～約0.99モルのアルカリ土類(Ba/Sr/Ca/Mg)と、約0.01～約0.1モルのマンガと、約6.0モルのアルミニウムとを有する請求項16に記載の蛍光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、粒度分布(0.05～5μm)が均一なマンガン活性化アルカリ土類アルミン酸塩蛍光粒子の合成と斯かる粒子の製造方法とに関する。詳述すれば、本発明は、フラットパネル型表示装置(FPD)や照明灯などの用途で要求されているような、高輝度、短持続性、高安定性、長寿命、色飽和度が良好と言った性能上の特性を改善する微粒子を形成する酸化

【0002】

【従来の技術】現今のプラズマ表示パネル(PDP)では、緑色発光成分としてマンガン活性化亜鉛珪酸塩蛍光体が容易に入手できること、それに、量子効率が高いことから、斯かるマンガン活性化亜鉛珪酸塩蛍光体が使われている。赤色発光成分および青色発光成分として使われている他の蛍光体と比べると、亜鉛珪酸塩蛍光体は、真空紫外線(VUV)に対して持続性が長く、誘電率が低く、早く飽和しやすい特性を有している。必要な要件をすべて満たし、マンガン活性化亜鉛珪酸塩蛍光体に代替する新たな蛍光体を開発する努力がなされている。

【0003】例えば、1999年にCRCプレス社から出版されたS.ShionoyaとW.M. Yen編「Phosphor Handbook(蛍光体ハンドブック)」の第630頁から636頁においてアルカリ土類アルミン酸塩を利用した幾つかの有力蛍光物質が提案されている。米国特許第4,085,351号には、マンガン活性化アルミン酸塩蛍光体をカルシ

ウム、ストロンチウム、バリウム、マグネシウム、亜鉛のどれかと一緒にガス放電発光素子に応用することが開示されている。また、米国特許第5,868,963号には、アルミナ、炭酸バリウム、炭酸マンガンの混合物を窒素ガス雰囲気のもとで1450℃にて2時間にわたって焼してマンガン活性化炭酸バリウムアルミン酸塩を調製する方法が開示されている。

【0004】更に、欧州特許出願公開公報第0908502A1号には、フラックス(AlF₃)の存在のもとで合計48時間にわたり1450℃にて酸化物ないし炭酸塩を焼成してバリウムないしストロンチウムマグネシウムアルミン酸塩を調製する方法が開示されている。更に、国際特許出願公開公報WO98/37165号には、スプレー法によりアルカリ土類アルミン酸塩を含む、酸素含有蛍光粉の調製法が開示されている。この発明によれば、スプレー法により得た粉体は1000℃にて酸化物に転換し、その後1600℃にて約4時間にわたり再度焼成することになっている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】大面積型プラズマ表示パネルの主たる用途には、高解像度テレビと高解像度の情報プレゼンテーションが考えられる。高解像度テレビや類似の表示装置で用いる蛍光体は、斯かる機器類が高性能を発揮するためには誘電率が小さく、減衰時間も必要な時間であり、解像度が高く、輝度も高いのでなければならない。このような要件は、緻密なリブ構造になっているか、または、閉セル構造を呈する微粒子蛍光体を利用した薄型蛍光スクリーンであれば満たすことができる。微粒子を使ったスクリーンは、高密度化されていると共に、バインダー含有量が少なくなっている必要がある。

【0006】蛍光体の選定でもう一つ問題になる持続性については、4～9ミリ秒でなければならない。また、従来のPDPで使われている三種の蛍光体(赤色、緑色、青色)は、それぞれ誘電率が異なるし、また、粒子の構造もそれぞれ異なっている。これら三種の蛍光体の物性からしても、ペースト状にあってはそれぞれ異なったレオロジーと、それまた異なったスクリーニングプロセス(screening process)を呈するものでなければならない。また、PDPに利用した場合、これらの蛍光体は仕上りパネルにあって電気特性が互いに異なる。亜鉛珪酸塩蛍光体の誘電率は高く、そのために青色および赤色蛍光体に比べて電荷を帯びやすく、高い維持電圧を必要とすることから問題になっており、表示装置それ自体の性能がある程度犠牲にならざるを得ない。このような問題点を鑑み、本願発明者らは、キセノンプラズマによる励起のもとで適当に赤色、緑色、青色の発光作用を行う類似のホスト材からなる蛍光体の開発に努めた次第である。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、 $(A E_{1-x} M_{n x})O \cdot 6 (A l_2 O_3)$ なる実験式(但し、 $A E$ は $B a, S r, C a, M g$ の群から選ばれた組成物であり、 x は $0.01 \sim 0.1$ の範囲内の値)を有するマンガン活性化アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体の調製方法を提供するのを目的としたものである。

【0008】本発明は、二種の異なった方法、即ち、従来の固相反応法と本願発明のゾル-ゲル法によるマンガン活性化アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体の合成を比較している。必要とする粒度分布によっては、ゾル-ゲル法は非常に微細な粒子($0.05 \sim 2$ ミクロン)を調製するには優れているが、通常の粒度の粒子($2 \sim 6$ ミクロン)を調製するには固相反応法が優れている。

【0009】ゾルとは、コロイド粒子を液体に分散したものである。粒子に作用する重力は無視しうる。このゾルからゲルが調製できるが、そのゲルの組織はサブミクロン級の孔と平均長さがミクロン級のポリマー鎖とを有する、互いに連結した剛網構造である。最終製品の粒度は、出発物質としてのゾルの初期濃度と、ゲル化法、ゲルの乾燥、か焼温度、冷却速度などにより定まる。

【0010】ゾル-ゲル法は、従来の微細粉体、特に蛍光材の合成における従来の方法に比して利点が多い。全ての出発材が分子のレベルで溶液に混合されるから、高度の均質性が達成できる。溶液に不純物(活性剤、補助活性剤(co-activator)、増感剤など)のドーピングは、迅速に、しかも容易に行える。適切に乾燥したゲルにおける孔は非常に小さく、均質ゲルの構成成分は緻密に混合されている。ゾル-ゲル法で生成した粉体の表面積は非常に広く、そのために低処理温度が利用できる。

【0011】蛍光材は不純物に非常に左右されやすい。即ち、ppbのレベルでさえ、ゾル-ゲル法で低温処理を行うとクロス汚染を最小限にする。従来の方法では不必要な不純物の一部が材料に残留するが、その場合、蛍光体の特性が脅かされることになる。蛍光体の粒度が減少すると、不純物に電子とホールとが捕獲される可能性が増大し、 $e-h$ 位置が不純物を介して再結合速度を促進してしまう。不純物の最適濃度(活性剤)のレベルは、粒度が小さければ更に増大する。本発明は、ゾル-ゲル法による Mn^{2+} をドーピングしたアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体の成長に関する。

【0012】詳述すれば、本発明は、 $(A E_{1-x} M_{n x})O \cdot 6 (A l_2 O_3)$ なる実験式(但し、 $A E$ は $B a, S r, C a, M g$ の群から選ばれた組成物であり、 x は $0.01 \sim 0.1$ の範囲内の値)を有するマンガン活性化アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体の調製方法であって、(1) アルカリ土類源と、マンガン源と、アルミニウム源になる有機前駆体を含む希釈溶液を、酸媒体において反応させて希釈ゲルを形成する(ゾル-ゲル法)工程と、(2) 希釈ゲルを乾膠(キセロゲル)粉体に転化する(室温乾燥)か、または、希釈ゲルをエーロゲル粉体に転

化する(真空乾燥)、あるいは、希釈ゲルをゲル粉体に転化する(スプレー乾燥)工程と、(3) 上記で得られた粉体を特定の温度において熱分解させる工程とを有する調製方法である。

【0013】

【発明の実施の形態】高輝度で、短持続性、色純度(飽和度)、高安定性、長寿命(動作時間)と言った特性を有する緑色蛍光体を利用すれば表示装置の性能が向上するような、表示装置での用途はいくらでもある。緑色成分は、人間の眼の光に対する感度は約 $535nm$ (可視光スペクトルにおける緑帯域)の波長域でピークになることから非常に大切なものである。市販されている亜鉛珪酸塩を利用した蛍光体では、前述した全ての要件を満たすことができないので、前述の制限を克服する新規な蛍光体とその合成方法とを開発した。微小蛍光粒子は、高密度化が必要になる用途には特に適している。この開発努力の成果が本発明の礎となっている。

【0014】本発明は、高濃度の活性体イオン(Mn^{2+})を利用したアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体の合成方法を提供している。アルカリ土類アルミン酸塩固溶体の形成は非常に重要であり、それができるかどうかは反応温度と反応条件に非常に左右される。

【0015】固溶体反応においては、それぞれの酸化物をフラックス(例えば AlF_3)の存在のもとで高温にて反応させる。これらの温度にあっては、錯体のラチスへ不純物のドーピングを適切に行えるかどうかは不確実である。最後に、高温プロセスで、不均質で粒度の大きい粒子が成長することになる。

【0016】ゾル-ゲル法は、金属塩の溶液から出発する水を基剤とした方法と、金属アルコキシドから出発するアルコールを基剤とした方法とに分類できる。しかし、本発明では、コストと、出発物質の入手容易性を考慮することで、水を基剤とする方法を利用している。蛍光体の合成には出発物質の純度が非常に重要であることから、出発物質の純度は通常、 $99.9 \sim 99.999\%$ である。蛍光体の特性を著しく劣化させるような鉄などの特定の汚染物質の濃度を減少させることも重要である。

【0017】所要の金属($B a, C a, S r, M g$ のどれかと $M n$)溶液も、それぞれの金属硝酸塩を適量、微温のDI水で混合して $0.05 \sim 0.1M$ 溶液を得ることにより調製できる。金属水酸化前駆体は、金属塩化物または金属硝酸塩($0.01 \sim 0.05M$)の水溶液を、当該溶液に水酸化アンモニウムを添加して水中に析出させることにより調製できる。理論量の金属溶液とアルミニウム・イソプロポキシドとを混合する。金属/イソプロポキシド溶液を底が円形のフラスコに入れて、攪拌機のマントル内で $80 \sim 100^{\circ}C$ にて $9 \sim 18$ 時間にわたり解膠する。本発明では、 HNO_3 や HCl のような無機酸を利用して、ゲル化に必要とされている低pH値を維持し

ている。

【0018】解膠の後、ゾルまたはゲルを、濃厚なゲルとなって(3~5日)乾膠体になるまで容器内に放置する。エーロゲルも、真空中で冷トラップを介して水とその他の溶剤とを抽出することにより同じ希釈ゲルから調製することができる。これらの乾膠体ないしエーロゲルとは、60~70℃に加温した実験用オープンに入れて、一日中、または粉末になるまで放置する。この工程は、残留溶剤の除去を促進するために採り入れている。ゲル粉末もスプレー乾燥法で調製する。即ち、希釈ゲルを、120~150℃に加熱しておいた4インチ径ガラス製チューブに微細噴射ノズルを介して噴入する。粒子を調製するに当たっての別の方法としては、超音波式エーロゾル発生器を利用してそれを行うことがある。乾燥後、ゲル粉末をチューブから回収する。これらの粉末は高級アルミナ製のつぼに入れて二つのヒートサイクルにかける。第1ヒートサイクルでは、残留有機成分を焼却するために試料を2時間にわたり300℃にて浸漬する。第2ヒートサイクルでは、化成ガス(5% H_2 +95% N_2)のもとで1000~1200℃にて3~6時間

にわたり粉末試料を再度加熱することで、製品の結晶性を改善する。室温へ冷却後、集合塊を(例えば、撈り棒を利用して撈鉢内で)徐々に砕く。粉碎して得た粉末をその後、脱イオン水で洗い、100℃にて4~6時間にわたり乾燥することで、非常に小さい粒子(<0.05ミクロン)と外来の可溶物を除去する。

【0019】1000℃にて焼成し、1200℃(N_2 + H_2)にて再焼成した試料上のX線による粉末の回折データを図1に示す。1000℃で焼成した試料は、バリウムアルミン酸塩相に相当する幾つかの線を示している。バリウムアルミン酸塩相に相当する線は、焼成温度を上昇させると一層目立ってくる。

【0020】蛍光体の発光性は形状、大きさ、結晶性、欠陥、粒子境界などに依存しているから、種々の条件で調製した全ての試料の組織とPSDとを調べた。種々の条件で調製した蛍光体試料の走査型電子顕微鏡による顕微鏡写真を図2に示す。これらの写真から、蛍光粒子の粒度が非常に均一になっているのが容易に判るであろう。これらの試料は焼後に水洗して非常に小さい粒子(<0.05ミクロン)と有機残留物を除去し、放置して乾燥させた。これらの蛍光体の発光特性は、室温にて圧縮粉末について行った。

【0021】金属硝酸塩から調製したMn活性化アルカリ土類($Ba/Sr/Ca/Mg$)アルミン酸塩蛍光体の発光スペクトルであって、VUV励起(147または173nm)のもとで室温にて記録したものを図3に示す。Xeフラッシュ灯で励起する一方で室温にて記録したMn活性化アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体の減衰特性(減衰時間ないし持続性)を図4に示す。

【0022】以後、本発明を実施例について詳述する。

【実施例1】本実施例では、ゾル-ゲル法による酸触媒でのMn活性化バリウムアルミン酸塩蛍光体の調製について説明する。20グラムのアルミニウム・イソプロポキシド(AIP)を4リットルの熱湯(95℃)に攪拌しながら溶解する。3.91グラムの硝酸バリウムと0.29グラムの硝酸マンガンとをAIP溶液に添加する。この溶液が110℃になると、5ccのHCl(0.5モル)をこの溶液に滴下して24時間にわたり還流させる。還流中に循環式冷却器を利用して復水器カラムを20℃に保持する。フラスコを室温まで冷却後、溶液(希釈ゲル)を結晶化皿(3リットル容積)に移し、その後、大気下に放置した。5、6日後、溶液はゲル化する。

【0023】この硬質透明ゲルを実験用オープンにおいて12時間にわたり45~50℃の雰囲気下で乾燥する。得られた乾燥材料は、乾膠体と呼ばれる軟質ガラス様である。このゲルをガラス製撈鉢に入れて撈り棒で粉碎した後、得られた微粉末を高級アルミナ製ボートに乗せて箱形加熱炉に装填して、300℃にて2時間にわたり焼成し(2℃/分の加熱速度)、その後900~1000℃にて3~6時間にわたり同一加熱速度にて焼成する。試料はチューブ型加熱炉内で化成ガス(5% H_2 +95% N_2)の雰囲気下で1000~1200℃にて3~6時間にわたり再焼成する。このように焼成した試料を室温に冷却するまで炉内に放置する。

【0024】このように冷却した後では、硬質集合物が得られる。これらの蛍光体の微粉末を水中にて超音波撈拌する。このように超音波処理すると微粉末の塊は非常に小さい粒子に粉碎される。水洗後、これらの微粉末を100℃にて6時間にわたり乾燥する。必要とされる量に応じて、スケールアップする。

【0025】前述の蛍光体について励起源(Xeランプ)で励起させながら室温にて記録した発光特性と持続性とを図5に示した表1に示す。

【0026】

【実施例2】実施例1での3.92グラムの硝酸バリウムの代わりに3.18グラムの硝酸ストロンチウムを用いる以外は、実施例1と同様の方法で調製する。

【0027】

【実施例3】実施例2での3.18グラムの硝酸ストロンチウムの代わりに3.54グラムの硝酸カルシウムを用いる以外は、実施例2と同様の方法で調製する。

【0028】

【実施例4】実施例3での3.54グラムの硝酸カルシウムの代わりに2.22グラムの硝酸マグネシウムを用いる以外は、実施例3と同様の方法で調製する。

【0029】

【実施例5】実施例1での20グラムのアルミニウム・イソプロポキシドの代わりに24.1グラムのアルミニウム第2ブトキシドを用いる以外は、実施例1と同様の方法で調製する。

【0030】

【実施例6】アルカリ土類硝酸塩、硝酸マンガ、アルミニウム・イソプロポキシドから酸媒体において希釈ゲルを合成することは実施例1と同様であるが、得られたゲル溶液を真空中でフリーズドライ法にて乾燥する。真空ポンプと真空ジャーとの間にゲルと共に冷却トラップを設ける。数時間フリーズドライするとフラスコの底部に乾燥粉体が集まる。この粉体を実施例1と同様にか焼、冷却後に洗浄し、測定する。

【0031】

【実施例7】アルカリ土類硝酸塩、硝酸マンガ、アルミニウム・イソプロポキシドから酸媒体において希釈ゲルを合成することは実施例1と同様であるが、得られた希釈ゲルを4インチ径ガラス製チューブに噴射ノズルを介して噴射（スプレー）する。その時の12インチ加熱

ゾーンは120～150℃である。超音波エーロゾル発生器（ネブライザー）を利用して細かい粉体を得ることもできる。約1リットルほどの希釈ゲルをスプレーした後、チューブの壁面から非常に細かい粉体を掻き取って集める。その後、実施例1と同様にか焼、冷却、洗浄、測定する。

【0032】

【実施例8】30グラムの酸化アルミニウムのダスト（0.01～0.02ミクロン）と、11.5グラムの硝酸バリウムと、0.82グラムの硝酸マンガと、1グラムの硝酸リチウム（フラックス）とを混合して高級アルミニウム製ボートに移す。これらの粉体を実施例1と同様にか焼、冷却、洗浄、測定する。

【0033】

【表1】

マンガン活性化バリウムアルミン酸塩蛍光体の発光特性およびモルホロジー

	相対強度 励起当たり (AU)		半値幅 nm	持続性 (10%) (ms)	色座標		粒度 (μ m)
	147nm	173nm			x	y	
キセロゲル (実施例1)	100	102	40	7	0.187	0.729	0.1-3.0
エーロゲル (実施例6)	104	106	40	7	0.176	0.727	0.1-2.0
スプレー (実施例7)	94	95	41	6	0.178	0.715	0.05-1.0
固相 (実施例8)	98	100	39	9	0.182	0.720	1.0-6.0

【0034】表1から明らかなように、本発明によるゾル-ゲル法および固相反応で生成した蛍光体は、その粒度が様々であり、しかも輝度が高レベルであり、持続時間も短い。

【0035】上記の説明は本発明の例示的なものにすぎない。本発明から逸脱することがなければ、当業者により様々に改変および変更がなされ得る。従って、本発明が以下の請求の範囲内での、改変、変更および変形を全

【図面の簡単な説明】

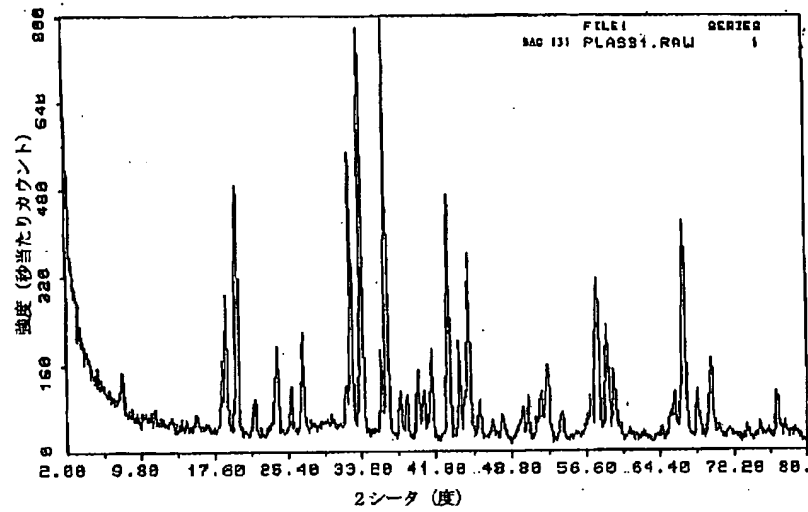
【図1】 乾膠体から調製したMn活性化バリウムアルミン酸塩蛍光体のX線回折パターンを示す。

【図2】 (a) 乾膠体、(b) エーロゲル、(c) スプレー乾燥粉体、および(d) 酸化物と硝酸塩(固相法)から調製したMn活性化バリウムアルミン酸塩蛍光体の走査型電子顕微鏡による顕微鏡写真である。

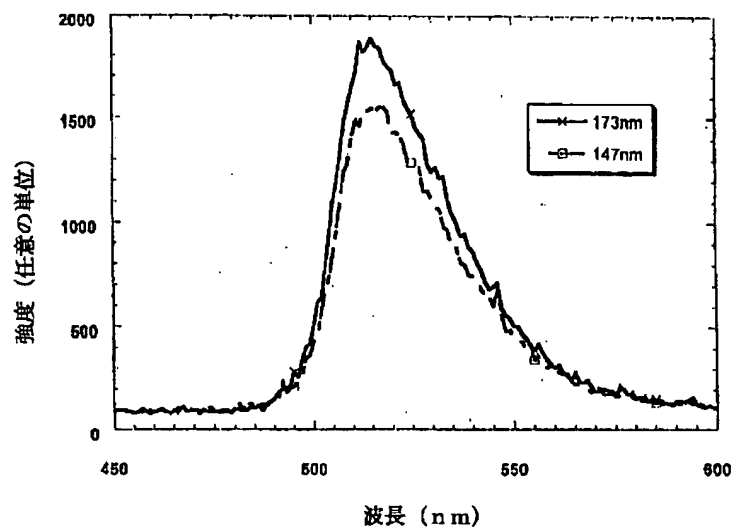
【図3】 エーロゲルから調製した本発明のMn活性化バリウムアルミン酸塩蛍光体を147nmおよび173nmで励起したときに室温で記録した発光スペクトルを示す。

【図4】 エーロゲルから調製したMn活性化バリウムアルミン酸塩蛍光体を室温で記録した(励起源は232nm光学フィルター付きのキセノン灯)持続時間を示す。

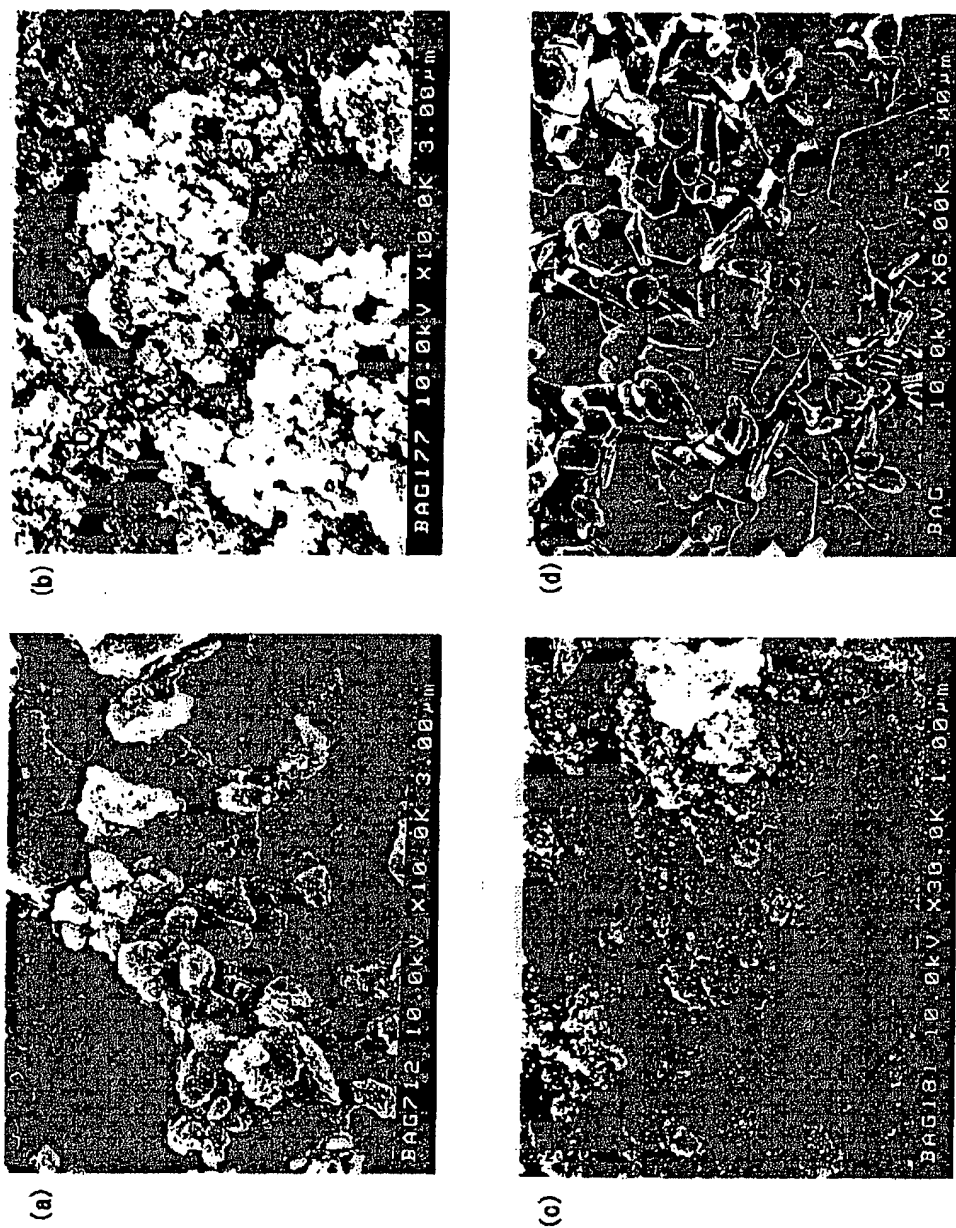
【図1】



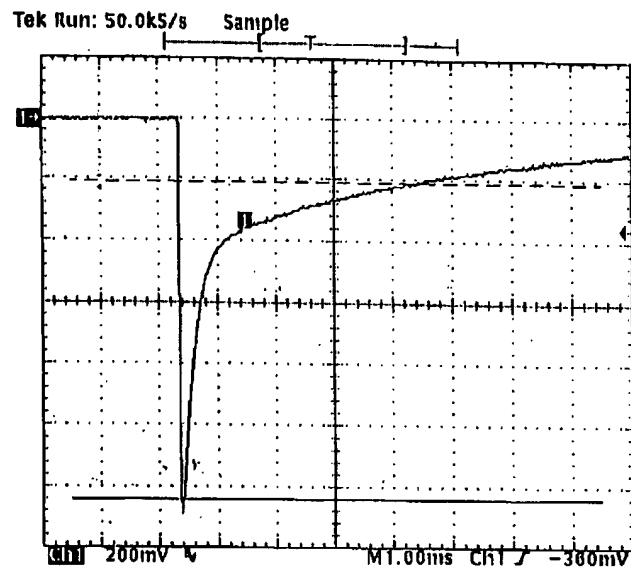
【図3】



【図2】



【図4】



【手続補正書】

【提出日】平成13年2月27日(2001. 2. 27)

【補正対象項目名】図1

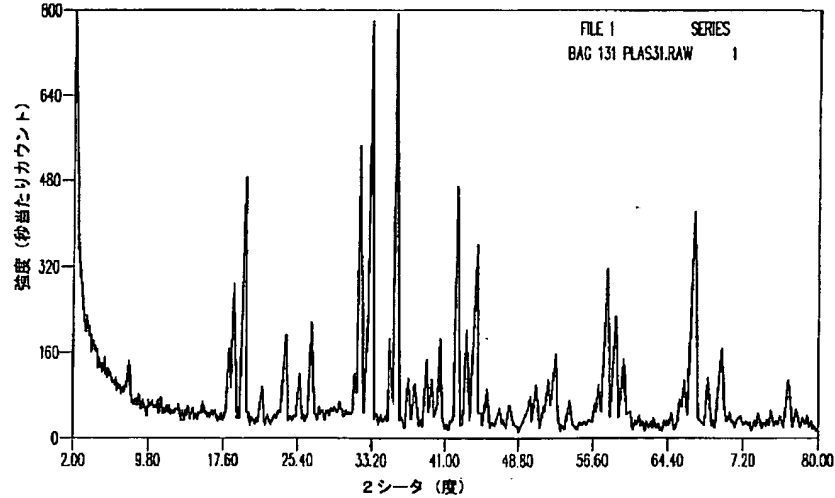
【補正方法】変更

【手続補正1】

【補正内容】

【補正対象書類名】図面

【図1】



【手続補正2】

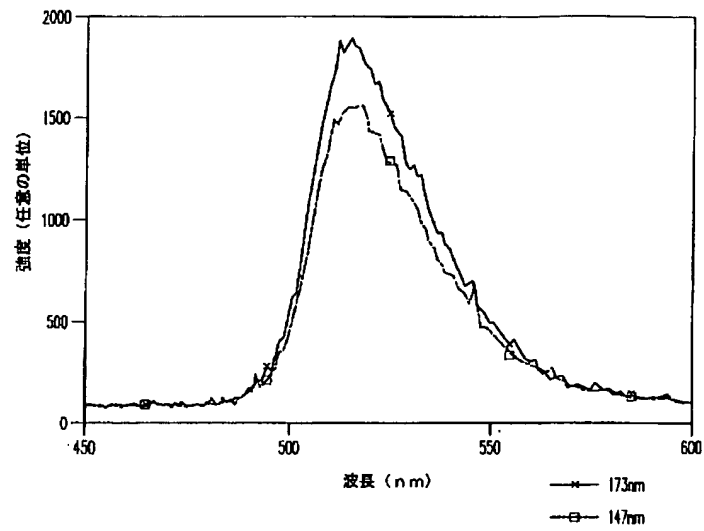
【補正方法】変更

【補正対象書類名】図面

【補正内容】

【補正対象項目名】図3

【図3】



【手続補正3】

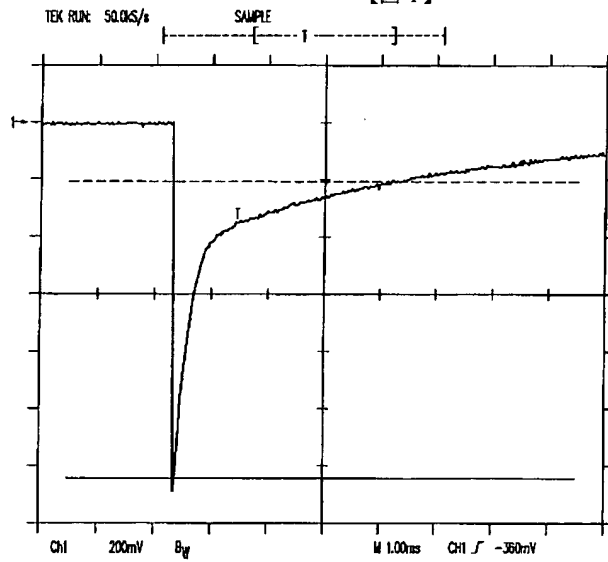
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図4

【補正方法】変更

【補正内容】

【図4】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.